

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-158088

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 C 1/20		9269-4K		
C 2 2 B 11/00			C 2 2 B 11/ 04	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-300854	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成6年(1994)12月5日	(72) 発明者	江渡 義行 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産 自動車株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 白金族金属の回収方法

(57) 【要約】

【目的】 自動車廃触媒から有効に白金族金属を回収する。

【構成】 廃触媒から酸溶出法で溶出した貴金属含有溶液を電解槽に供給し、白金族金属を電解析出するときの電流密度よりも低い電流密度で該溶液中に含まれる3価の鉄を還元した後、白金族金属を電解析出させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 廃触媒から酸溶出法で溶出した貴金属含有溶液から白金族金属を電解析出法により回収する方法において、廃触媒から酸溶出法で溶出した貴金属含有溶液を電解槽に供給し、白金族金属を電解析出するときの電流密度よりも低い電流密度で該溶液中に含まれる 3 価の鉄を還元した後、白金族金属を電解析出させることを特徴とする白金族金属の回収方法。

【請求項 2】 3 価の鉄の還元を第 1 流動床型電解槽で行ない、次いで白金族金属の電解析出を第 2 流動床型電解槽で行なうことを特徴とする請求項 1 記載の白金族金属の回収方法。

【請求項 3】 3 価の鉄の還元を行なう電流密度が 0.3~0.5 A/(カーボン粒子 1 L)であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の白金族金属の回収方法。

【請求項 4】 白金族金属を電解析出するときの電流密度よりも低い電流密度で該溶液中に含まれる 3 価の鉄を還元して、3 価の鉄と 2 価の鉄の比を 1:1~1:2 とすることを特徴とする請求項 1~3 いずれか 1 つの項記載の白金族金属の回収方法。

【請求項 5】 白金族金属を流動化する陰極カーボン粒子上に電解析出させる請求項 1~4 いずれか 1 つの項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、白金族金属の回収方法に関し、更に詳しくは、自動車等の廃触媒を処理した貴金属を含有する溶液から電解析出法により白金族金属を回収する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、白金族金属を自動車用廃触媒及び化学反応触媒から回収する方法として、硫酸浸出法や王水浸出法が知られている。しかし、白金族金属の含有率が低いと回収率が低くなる等の問題を有していた。

【0003】かかる問題点を解消するために、白金族金属を電解析出することにより回収する方法が特開平 1-108390 号及び特開平 1-108323 号公報に開示されている。

【0004】特開平 1-108390 号公報に記載された方法は、触媒担体上に担持された白金族金属を溶出させるために塩素ガス-塩酸溶液を使用し、かつ該溶出により得られる白金族金属酸化物を含む塩酸溶液を流動床型電解槽に供給して、白金族金属を電解析出により回収するものである。

【0005】また、特開平 1-108323 号公報に記載された方法は、触媒担体上に担持された白金族金属酸化物を還元して白金族金属に変換する際に硝酸化水素ナトリウムを使用し、これにより生成するナトリウム成分を塩酸溶液を中和する際のアルカリ源として使用するとともに、担体上に担持された白金族金属を浸出させるた

めに塩素ガス-塩酸溶液を使用するようにし、かつ浸出を 2 段階、つまり濃度の異なる 2 種類の塩酸溶液を使用し、溶出白金族酸溶液を流動床型電解槽に 2 段階に供給して、白金族金属を電解析出により回収するものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の白金族金属の回収方法にあつては、白金族金属の電解を妨害するイオンが存在しない場合に、高収率で該金属を回収できる方法であり、例えば、自動車の使用済み触媒のような多量の不純物、特に鉄のような電解析出を妨害するイオンが存在する場合には白金族金属の電解析出率の低下を起すため、高い電流密度を必要とし、この結果、金属結晶の析出状態が悪化し、陰極カーボンから析出金属が剥がれる等の不具合を起すと言う問題点があった。

【0007】従つて本発明の目的は、上記した従来の問題点に着目してなされたもので、白金族金属の電解析出を阻害する 3 価の鉄を、予め低電流密度の下で電解析出反応を阻害しない 2 価の鉄に電解還元することにより白金族金属を有効に回収する方法を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、廃触媒から酸溶出法で溶出した貴金属含有溶液から白金族金属を電解析出法により回収する方法において、廃触媒から酸溶出法で溶出した貴金属含有溶液を電解槽に供給し、白金族金属を電解析出するときの電流密度よりも低い電流密度で該溶液中に含まれる 3 価の鉄を還元した後、白金族金属を電解析出させることを特徴とする。

【0009】即ち、自動車等使用済み触媒を、塩酸、塩素ガス等の存在下で処理し、触媒層中に担持されている Pt, Pd, Rh 等の貴金属を酸溶液中に溶出させる。次いで、第 1 の流動床型電解槽に前記貴金属含有溶液を導入し、白金族金属を電解析出させるとき電流密度よりも低電流密度の下、3 価の鉄を 2 価に電解還元する。3 価の鉄を 2 価の鉄に還元する電流密度は 0.3~0.5 A/カーボン粒子 1 L が好ましい。0.3 A/L 未満だといわゆる防蝕電流密度域に入り、反応は可逆的になる為不都合であり、0.5 A/L を超えると電極電圧が高くなり、貴金属析出領域に入り、好ましくない。この時、溶出液を循環し、溶液中の  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  との比が 1.0 以下、好ましくは 1:1~1:2 になるまで電解還元を行なう。1:1 未満だと Pt 等の貴金属析出が開始されてしまい、1:2 を超えると Pt 析出領域に入るために、以降は Pt 析出と平衡して自然に還元が進む。

【0010】次いで、第 2 の流動床型電解槽に、第 1 の流動床型電解槽から得た溶出液を導入し、白金族金属の電解析出を行うに最適な電流密度で、流動化している陰極カーボン粒子上に白金族金属を析出させる。

【0011】図 1 で示される上記第 1 及び第 2 の流動床

型電解槽内では粒状カーボンが予め充填され、上昇気流により該カーボンが流動している。カーボン粒子を流動させないと、カーボン粒子は全て接触した状態になり、この結果カーボン粒子は非常に小さい表面積しか有さないこととなり、また同時に電流は各粒子を通して一方に片寄って流れる結果、陽極に過電流が流れ損傷を起こすことがあり好ましくない。

【0012】

【作用】自動車等に使用されている触媒は、一般的に、コージェライト質担体に、アルミナを主成分とするウオッシュコート層が塗布され、このウオッシュコート層中にPt、Pd、Rh等の貴金属を触媒成分として担持している。これらの触媒は数年の間使用されるが、使用過程で各種の卑金属によって汚染され、特に、走行距離によっては多量の鉄が付着することになる。このように汚染された触媒を酸溶出すれば当然、前記卑金属、特に鉄等の汚染物質も溶出液中に溶出する。更に併せて、アルミナ、シリカ等の担体並びに触媒層を形成している無機酸化物の一部も溶出する。溶出された貴金属以外の物質\*

$$E_{Pt, 200ppm} = 0.847 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[PtCL_4]^{2-}}{[CL^-]^4} \\ = 0.723 [V]$$

で表わされ、妨害するFe<sup>3+</sup>イオンの還元電位は、

【化4】Fe<sup>3+</sup> + e = Fe<sup>2+</sup> E° = 0.771 ※

$$E_{Fe} = 0.771 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

で表わされる。従ってPtの析出電位以下 E<sub>Fe</sub> = 0.720Vとなる

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \text{ は } \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{-0.051/0.059} = 10^{-1} = 0.1$$

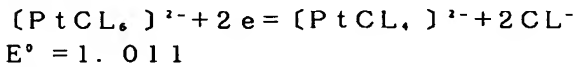
でなければならず、即ち、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 0.1になるまでPtは析出しないことになる。

【0014】しかし、上記したように、Fe<sup>3+</sup>の還元電位は、Ptの析出電位に比べ低い状態にあることから、Pt析出反応を起こさずにFe<sup>3+</sup>の還元反応を行えばFe<sup>3+</sup>を有効にFe<sup>2+</sup>に還元除去できることになる。一般に貴金属の電解反応は、低電流密度の時、可逆反応を起こすので、この性質を利用して、装置の電気腐食を防いでいる(防蝕電流)が、この電流密度より僅に高い電流密度にすることで反応は一方向に進むことになる。Fe<sup>3+</sup>の場合、この防蝕電流が0.2A/カーボン1L程度であるから、0.3A/L以上の電流密度とすることで、Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>の反応は進行する。また、Fe<sup>3+</sup>濃度が1000ppm程度の場合、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 0.05程度でPt析出が始まり、電流密度0.3A/L、空間速度SV(充填したカーボン粒子を1時間当たり通過

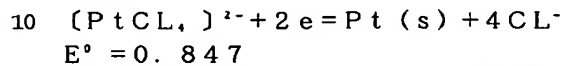
\*であるシリカ、アルミナ等は、例えば生石灰等のアルカリによりPH=4程度で除去されるが、鉄は除去されないまま貴金属溶液中に残留する。前記残留鉄は、以下に示す様に貴金属の電解析出を妨害する。

【0013】例えば、Pt貴金属の析出反応は

【化1】



【化2】



で示される。すなわち、Ptの析出電位は上記化2で表わされる。

溶液中の[CL<sup>-</sup>] = 2[mol/L]

[PtCL<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> = 200[ppm] = 10<sup>-3</sup>[mol/L]

とすると、Ptの析出電位は、

【化3】

※【化5】

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

する液量) = 25で通液することによりPtの析出を妨害しない程度にまでFe<sup>3+</sup>の還元が実施できることを確認した。

【0015】Fe<sup>3+</sup>をFe<sup>2+</sup>に還元除去し、Pt析出に対する鉄の妨害を排除した液は、以下の化6の理論式に基づき算出される電流量に相当する電流密度で貴金属析出が実施される。

【化6】

理論式 dc = ZFdξ/εF dc: 電流量

Z: 電子数

F: ファラデー定数(26.8Ah)

dξ: 金属mol数

εF: 電流効率

液中に含まれる白金族金属濃度がPt換算で100ppm、1時間当りの供給液量が150Lである場合、必要電流量は

【化7】

$$dc = (100 \text{ ppm} \times 150 \text{ L} / 1000) / 195 \text{ g/mol} \times 4 \times 26.8 / 0.15 \\ = 5.5 \text{ Ah}$$

となり、使用カーボン粒子が6 Lであれば、1 L当たり約1 Aの電流密度が必要になる。

【0016】

【実施例】本発明を次の実施例及び比較例により説明する。

（実施例1）自動車廃触媒を粉碎して得た粒径100メッシュ以下の廃触媒粉末50 kgを、耐酸性を有する300 Lの容器に投入した。前記粉末中にはPt 40 g、Pd 25 g及びRh 3 gを含有していた。次いで12 Nの塩酸100 Lを該粉末に加え、攪拌を行ないながら塩素ガスを1 L/分でバブリングさせて98°Cで6時間溶出を行った。

【0017】溶出終了後攪拌を止め、水100 Lを添加後、フィルタープレスで液と残渣を分離した。得られた溶出液約200 Lを5 m<sup>3</sup>耐酸性タンクに移した。

【0018】残渣を再度前記300 L容器に戻し、6 Nの塩酸溶液100 Lを投入し、攪拌しながら60°Cで1時間浸出操作を行った。浸出操作終了後、溶出操作時と同様に液を分離し、分離した液を前記5 m<sup>3</sup>耐酸性タンクに、残渣を300 L容器に移した。この操作を以降5回、即ち計6回繰り返して完全に貴金属を浸出した。この結果溶出液と浸出液とを合わせた液は約800 Lとなった。液中の貴金属を分析したところ、Pt 39.2 g、Pd 24.5 g及びRh 2.6 gが回収されていた。またこの液には鉄をFeとして750 ppm、Fe<sup>3+</sup>として700 ppmを含み、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 14.0であった。

【0019】電解槽本体が直径10 cm、高さ150 cmである第一の流動床型電解槽に平均粒径700 μmの粒状カーボン6 Lを充填し、前記溶出液及び浸出液をSV = 25で供給し、0.3 A/カーボン1 Lの電流を流した。この時の電圧は0.8 Vであった。液の供給はアップフローで行い、オーバーフロー液は1 m<sup>3</sup>のFRP製タンクに受け、Fe及び、Fe<sup>2+</sup>を測定したところ、Fe 758 ppm、Fe<sup>2+</sup> 463 ppm、即ち、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = 0.64であった。総Fe量は原子吸光法により、次いでFe<sup>2+</sup>量は過マンガン酸カリウムを用いた湿式法により、またFe<sup>3+</sup>は、総Fe量とFe<sup>2+</sup>量との差異により測定した。

【0020】次いで、上記第1の流動床型電解槽と同条件の第2の流動床型電解槽に、電流密度を1 A/Lとして、SV = 25で上記第1流動床型電解槽から得た液を供給した。この時の電圧は2.0 Vであった。

【0021】第1槽同様オーバーフロー液は1 m<sup>3</sup> FRPタンクに受け、原子吸光法により分析を行ったところ、Pt、Pd、Rh共1 ppm以下であり、Feは753 ppmであった。また貴金属、特にPtの電解析出

率を表1に示す。

【0022】（比較例1）実施例1と同様にして得た溶出液及び浸出液800 Lを用い、実施例1と同様の流動床型電解析出槽にカーボン粒子6 Lを充填し、SV = 16で液を供給し、電圧は同様に4.2 Vとして貴金属の電解析出反応を行った。尚、この条件での電流密度は8 A/カーボン1 Lとなり、反応進行に伴い大量の水素ガスの発生が見られた。実施例1と同様に、オーバーフロー液を原子吸光法により分析した所、Pt 11 ppm、Pd 6 ppm、Rh 1 ppm及び、Fe 738 ppmが検出された。また、貴金属、特にPtの電解析出率を表1に示す。

【0023】（実施例2）実施例1と同様にして得られた溶出液、浸出液計800 Lを第1流動床型電解槽の電流密度を0.5 A/カーボン1 Lとする以外は同様にしてFeの還元を行った。オーバーフロー液中のFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>は0.88であった。以下同様にして第2電解槽で貴金属の電解析出を行い、オーバーフロー液を原子吸光法により分析したところ、Pt、Pd、Rhはいずれも1 ppm以下、Feは762 ppmであった。また、貴金属、特にPtの電解析出率を表1に示す。

【0024】（比較例2）実施例1と同様にして得られた溶出液、浸出液計800 Lを第1流動床型電解槽の電流密度を0.2 A/カーボン1 Lとする以外は同様にしてFeの還元を行った。オーバーフロー液中のFe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>は12.8であった。以下同様にして第2電解槽で貴金属の電解析出を行い、オーバーフロー液を原子吸光法により分析したところ、Pt 12 ppm、Pd 5.6 ppm、Rh 0.8 ppm及びFe 741 ppmが検出された。また、貴金属、特にPtの電解析出率を表1に示す。

【0025】（比較例3）実施例1と同様にして得られた溶出液、浸出液計800 Lを第1流動床型電解槽の電流密度を0.6 A/カーボン1 Lとする以外は同様にしてFeの還元を行った。液を供給後、貴金属の電解反応に付随して起きる塩素ガスの発生があった。第1電解槽のオーバーフロー液中の貴金属を分析し、供給液と比較したところ、Ptは5.2%、Pdは6.8%、Rhは2.2%減少していた。なお、Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>は0.82であった。以下、実施例1と同様にして第2電解槽に供給し、オーバーフロー液を原子吸光法により分析したところ、Pt、Pd、Rh共1 ppm以下であり、Feは748 ppmであった。また、貴金属、特にPtの電解析出率を表1に示す。

【0026】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
Ptの電解析出率%	< 99%	< 99%	78%	76%	93.8%

【0027】

【発明の効果】本発明によれば自動車等使用済み触媒中の白金族金属の回収を流動床型電解槽を用い、流動している陰極カーボン粒子上に電解析出させて行う際、溶液中に含まれる3価の鉄を第1の流動床型電解槽で予め2価の鉄に還元した後、第2の流動床型電解槽で白金族金属の電解析出を行う様にしたため、3価の鉄の妨害を受

けずに高効率で白金族金属の電解析出が可能となる。

【0028】また、従来は3価の鉄が白金族金属の析出\*

を妨害するため、電流密度を高く設定しなければならず、これがカーボン粒子上での水素発生を誘因していたが、本発明によれば金属結晶成長の阻害が起こらず、安定した操作を実現することができるという効果も得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する流動床型電解槽の断面概略図を示す。

【図1】

